

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157158

(43)公開日 平成6年(1994)6月3日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 4 Z			
C 0 1 B 31/02	1 0 1 B			

審査請求 有 請求項の数 1(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-335597	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成4年(1992)11月19日	(72)発明者	山田 泰弘 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内
		(72)発明者	西久保 桂子 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内
		(74)指定代理人	工業技術院九州工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 中空炭素質球状体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ピッチ類を原料とした中空炭素質球状体の製造。

【構成】 特定粒度のピッチ粒子をヨー素蒸気中で処理した後、400℃以上の温度で熱処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 軟化点 $150-300^{\circ}\text{C}$ 、 $0.05-1\text{ mm}$ の大きさであるピッチ類粉末をヨー素蒸気中で重量増加量で表されるヨー素吸着量が $80-250$ 重量% の範囲になるように $80-130^{\circ}\text{C}$ で処理した後、 400°C 以上の温度で熱処理することを特徴とする中空炭素質球状体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は重質瀝青物であるピッチ類粉末をヨー素で処理した後、熱処理することによって、軽量、耐熱性、耐薬品性を有する中空炭素球状体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般の炭素材料は軽量かつ耐熱性であり、弾性率、高温強度が高い特性を有するため工業的基礎材料の 1 つとして多方面で使用されている。さらに軽量の炭素材料としてはカーボンフォーム、多孔質炭素、中空炭素球等がある。

【0003】 カーボンフォームはポリウレタンやフェノール樹脂を発泡、硬化させた後、焼成するか、中空炭素球をバインダーで成形、焼成することによって製造されている（例えば、USP 3302999、稲田ほか、「炭素」、No. 69、36 頁、1972 年）。これらはかさ密度が 0.5 g/cm^3 程度のブロック状のものである。多孔質炭素は活性炭が代表的なものであるが、活性炭のような数 nm 以下の吸着機能を有する細孔を持つものではなく、さらに大きな孔を有する粒状体がある。これはピッチ、炭素質メソフェース等の炭素質材料粉末にニトロ基を導入し、 300°C 以上の温度で加熱、発泡させたもので、充填密度が $0.1-0.5\text{ g/cm}^3$ であり、これに圧縮荷重を加えて体積を大きく変えても荷重を除くことにより元の体積に戻るいわゆる弾性回復能を有する弾性体である（特開昭 63-139080 号公報）。中空炭素球としては中空フェノール樹脂球を焼成して製造するもの。発泡剤を加えた特定性状のピッチを急速加熱して溶融、噴霧して中空球とし、焼成して製造される（天城、「Materials」、16 巻、315 頁、1971 年）。これは粒径約 $75-250\mu\text{m}$ の真球に近いかさ密度 $0.1-0.3\text{ g/cm}^3$ のものである。さらに、発泡ポリスチレン球を芯材とし、この球の表面に石炭粉末を造粒によって付着させた後、焼成してポリスチレン球を分解、除去する炭素中空球の製造方法も提案されている（小林他、「炭素」、No. 72、25 頁、1973 年）。これは球の外径 $0.7-1.2\text{ mm}$ 、かさ密度 $0.4-0.5\text{ g/cm}^3$ のものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このように、多孔質炭素や炭素中空球の製造にはいくつかの方法が提案されているが、本発明の方法はこれらの方法とは異なる考えに基

づいた新しい方法を提案するものである。すなわち、特開昭 63-139080 号の発明では導入したニトロ基が分解するとき、発生する熱とガスによって発泡させるものであり、天城の方法は特定の性状を持つピッチを急速加熱による溶融と噴霧による球形化、発泡剤から発生するガスによって発泡させるものであり、さらに、小林らの方法は熱分解によって容易に除去されるものを芯材に使用するものである。これに対して、本発明の方法はピッチ粒子表面を硬化させ、加熱することによって内部の未硬化ピッチが溶融すると共に、それから発生するガス成分によって発泡させるものである。

【0005】 したがって、本発明の第 1 の目的は上記の新しい中空の炭素球状体を製造方法を提案することであり、第 2 の目的は天城の方法に見られるような特定の性状のピッチから炭素中空体を製造するのではなく、軟化点を有する通常のピッチを用いることが出来る方法を提案することにある。

【0006】

【問題を解決するための手段】 本発明の方法は重質瀝青物であるピッチを適当な粒度に粉碎し、これをヨー素蒸気中で処理した後、必要ならば吸着しているヨー素を回収し、ついで、 400°C 以上の温度で熱処理することによって中空の炭素球状体を製造するものである。

【0007】 重質瀝青物であるピッチは石炭系、石油系のいずれでも用いることが出来る。例えば、石炭系ではコールタールピッチであり、石油系では原油の蒸留残渣油、FCC デンカントオイル、ナフサタールの重質瀝青物を熱処理によってピッチとしたものが挙げられる。これらのピッチの軟化点は $150-350^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $150-300^{\circ}\text{C}$ である。それは、適当な粒度に粉碎したピッチをヨー素蒸気中で処理したとき、この処理温度よりも少なくとも 50°C 以上高くしないと、処理中に溶融するためである。しかし、軟化点が 300°C 以上と高くなると、ヨー素処理後の熱処理によって球形化させるためのヨー素蒸気中での処理条件の設定が非常に困難となり、処理条件がゆるやかであると粒子は融着し、それよりわずかに条件を厳しくすると発泡せず、形状が変化しないものとなる。 350°C 以上になるとヨー素処理をわざわざ行っても溶融しないものに変化し、球形化は不可能に近い。さらに、塊状であるピッチは粉碎して粒度を調整するが、この粒度は $0.05-1\text{ mm}$ の範囲が望ましい。これより小さくなると、ヨー素の処理条件の設定が非常に困難となる。すなわち、処理条件がゆるやかであると熱処理時に溶融するし、それよりわずかに条件を厳しくすると全く溶融しなくなりピッチ全体が硬化し、発泡しなくなる。また、粒子が 1 mm 以上と大きくなると、発泡しても球状ではなく、いも虫状の、しかも孔の多いものとなり、中空球体とはいえないものとなる。

【0008】 粒度を調製したピッチはヨー素中で処理する。この処理にはヨー素蒸気中での処理する気相法と

水、低級アルコール、ヘキサン等の炭化水素にヨー素を溶解させ、その中にピッチを入れて処理する液相法がある。しかし、本発明では液相法は用いることが出来ない。それはピッチ中に球形化に必要なヨー素量を吸着させることが出来ないためである。ヨー素蒸気中での処理はヨー素は融点113℃、沸点184.5℃の蒸気圧の高い物質であるので、ヨー素結晶を加熱して蒸気を発生させ、この蒸気中にピッチを置き吸着させる。具体的にはヨー素蒸気中での処理ではヨー素は腐食性が強いので、蓋のあるガラス製容器にヨー素を入れ、ピッチを入れた蓋のないガラス製容器をその上に置き、あらかじめ所定の温度に加熱した炉中で所定時間放置する。この処理によってヨー素はピッチに吸着され、その量は重量増加として示される。この吸着量はピッチの種類、軟化点および粒度によって異なるが、約80-250%の範囲である。この量より少ないと、次の熱処理時に溶融し、塊状物となる。また、多くなると粒子全体が硬化し、中空体とはならない。

【0009】このようにしてヨー素処理したピッチは少なくともピッチの軟化点以上の温度で熱処理する。好ましくは400℃以上の温度で熱処理する。中空球状体になるための最低温度は昇温速度に影響されるようである。すなわち、昇温速度が遅いと低い温度が、急速であると高い温度が必要である。さらに、この熱処理によって吸着したヨー素は大部分ガスとして排出されるので、回収することが出来る。また、吸着したヨー素を回収するためにヨー素処理したピッチからあらかじめ前処理によってヨー素を除去した後、熱処理を行ってもよい。この場合にはヨー素処理したピッチを常圧または減圧下でピッチの軟化点以下の温度で加熱するかあるいはヨー素の良溶剤である低級アルコール等の有機溶剤や水に入れて溶解させる。このヨー素を除去する前処理を行っても中空化には何等影響を与えない。

【0010】このようにして得られた中空球状体は熱処理温度が約500℃以下のものは未だ水素を含有する炭化水素である。これを炭素にするには800℃以上に加熱する必要がある。さらに、2000℃以上の加熱処理で黒鉛球状体となる。この熱処理によって形状に特に変化はない。なお、炭素材では約1500℃以下の温度で焼成したものを炭素質、約2000℃以上で焼成したものを黒鉛質と呼称しているが、本発明では炭化水素より構成される中空球体から黒鉛質のそれまで総称して炭素質と呼ぶ。

【0011】得られる中空炭素質球状体は用いたピッチの粒度よりわずかに大きいものであり、重量と最密充填

したときの体積から求めた充填密度は0.3-0.6 (g/cm³)である。この球状体の壁を構成する組織はピッチのそれと同じである。すなわち、光学的に異方性な炭素質メソフェースを含有するピッチ(メソフェースピッチ)では球の表面に平行に炭素層面が配列した異方性組織であり、光学的に等方性なピッチを用いた場合には特に明確な配列を示さない光学的等方性組織となる。したがってピッチの組織によって中空球状体のそれを決めることが出来る。

【0012】

【実施例】以下、本発明の方法を実施例によってさらに詳細に説明する。

【0013】実施例1

フリーカーボンをキノリン不溶成分として除去したキノリン可溶コールターピッチ300gを500mlの3口円筒形フラスコに入れた。中央孔にフラスコ底に達するガラス管を差込み、側孔に温度計と分解生成物溜出管を取り付けた。中央孔の管から窒素ガスを毎分2L吹き込みながら、430℃で30分間熱処理した。得られたピッチは軟化点231℃であり、偏光顕微鏡による組織観察から光学的等方性であった。このピッチを粉碎し、フルイで1.19-0.71mm(以下、この粒度のものを粒度Aで表す。)、0.71-0.25mm(同粒度B)、0.25-0.105mm(同粒度C)、0.105-0.053mm(同粒度D)および0.053mm以下(同粒度E)に分けた。

【0014】これらのピッチ粒子を内径20mm、高さ50mmのガラス瓶に1g入れた。ヨー素粉末を入れた内容積500mlのガラス製試薬瓶にピッチを入れた蓋をしていないガラス瓶を置き、試薬瓶の蓋をした後、あらかじめ120℃に加熱した恒温炉に入れ、1-8時間処理した。この処理過程で時々ピッチを入れた瓶を振動させてピッチの攪拌を行った。ヨー素処理したピッチを磁性皿に入れ、管状炉中、窒素ガスを流しながら毎分10℃の昇温速度で1000℃まで加熱し、30分間保持して熱処理した。このようにして得られたものを走査型電子顕微鏡(SEM)で形状を観察すると共に樹脂に埋め込んで研磨し、断面を顕微鏡で観察した。さらに、5mlのメスフラスコに炭素化合物1gを入れ、その高さから体積を測定して充填密度を求めた。得られた結果をまとめて表1に示す。なお、炭素化処理の収率は原料ピッチに対する割合である。なお、表1の実験No.1,2,3,9,10および12は比較例である。

【0015】

【表1】

10

20

30

40

実験 NO.	粒度	ヨ一素処理			熱 処 理		
		温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (wt%)	収率 (wt%)	形状	充填密度 (g/cm ³)
1	B	120	1	176.6	87.0	熔融	—
2	C	120	1	170.9	85.4	熔融	—
3	D	120	1	185.9	87.0	熔融	—
4	B	120	3	292.8	91.3	球状	0.53
5	C	120	3	284.5	90.4	球状	0.56
6	D	120	3	282.5	91.6	球状	0.58
7	A	120	5	341.7	96.9	球状	0.51
8	B	120	5	327.7	96.6	球状	0.56
9	C	120	5	344.6	96.5	不融	1.01
10	D	120	5	303.8	96.3	不融	1.08
11	A	120	8	379.6	98.4	球状	0.60
12	B	120	8	371.7	98.6	不融	0.98

【0016】球状物の走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ球状であり、また、この球状物を樹脂に埋め込み、研磨した後、反射偏光顕微鏡で観察したところ、壁の厚さは約30 μ mであり、その組織は等方性であった。

【0017】実施例2

実施例1で用いたコールタールピッチを実施例1と同様にして430°C、120分間熱処理した。得られたピッチは軟化点288°Cであり、その組織観察から大部分光

学的異方性であり、その異方性量は98%であった。このピッチを粉碎し、実施例1と同様にしてヨ一素処理を行った後、1000°Cで炭素化した。このようにして得られた炭素化物の形状および充填密度をまとめて表2に示す。なお、表2の実験No.16-19,23,25,30,33および36は比較例である。

【0018】

【表2】

実験 NO.	粒度 (mm)	ヨ一素処理			熱処理		
		温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (wt%)	収率 (wt%)	形状	充填密度 (g/cm ³)
13	B	80	3	152.7	85.9	熔融	—
14	B	80	5	181.7	88.1	球状	0.54
15	B	80	8	256.9	90.3	球状	0.48
16	B	100	1	134.9	91.6	熔融	—
17	C	100	1	132.3	89.7	熔融	—
18	D	100	1	134.7	90.1	熔融	—
19	E	100	1	134.2	88.3	不融	—
20	B	100	3	203.8	92.1	球状	0.34
21	C	100	3	200.6	91.4	球状	0.41
22	D	100	3	202.7	91.4	球状	0.56
23	E	100	3	201.9	90.8	不融	1.18
24	B	100	5	232.8	90.9	球状	0.40
25	C	100	5	221.9	92.3	不融	1.01
26	B	100	8	275.1	95.6	球状	0.48
27	B	120	1	189.1	94.2	球状	0.46
28	C	120	1	186.6	93.3	球状	0.49
29	D	120	1	180.3	92.3	球状	0.51
30	E	120	1	183.1	91.8	不融	1.23
31	B	120	3	288.5	96.8	球状	0.47
32	C	120	3	295.8	96.3	球状	0.54
33	D	120	3	283.3	93.9	不融	1.09
34	A	120	5	338.7	98.7	球状	0.52
35	B	120	5	334.9	98.8	球状	0.58
36	C	120	5	337.7	97.6	不融	1.01

【0019】 これらの球状物をSEMで形状を観察したところ球状であった。その代表的なものとして表2の実験No.27の球状体を図1に示す。また、これを樹脂に埋め込み、研磨して反射偏光顕微鏡で観察したところ、図2に示したように、中空であり、壁の厚さは約40μmであり、かつ、その組織は炭素層面が壁に対して平行に配列した光学的異方性であった。

【0020】実施例3

実施例1および2で用いたピッチの粒度B(0.25-0.71mm)のものを実施例1のピッチでは120°C、3時間、実施例2のピッチでは120°C、1時間ヨ

一素蒸気中で処理した。ついで、吸着したヨ一素を回収するために減圧処理とエタノール抽出処理を行った。減圧処理は0.1 Torrの減圧下、50°C、15時間脱気処理した。エタノール抽出処理は約200倍量のエタノール中にヨ一素処理ピッチを入れ、攪拌しながら27°C、20時間放置した後、ガラスフィルターでろ過し、エタノールで着色しなくなるまで洗浄した後乾燥した。これらのピッチ粉末を実施例1と同様にして1000°C、30分間熱処理した。得られた結果をまとめて表3に示す。なお、収率は用いた原料ピッチに対する割合である。熱処理物をSEMと反射偏光顕微鏡で形状、組織

を調べたが、ヨー素回収処理を施さなかった場合と同様であった。

【0021】さらに、減圧下で脱気処理したピッチを昇温速度および最高温度を変えて熱処理した後、充填密度を測定した。得られた結果を表4にまとめて示したが、*

*収率は用いた原料ピッチに対する割合である。なお、表4の実験No.41,44,45,47,48および52は比較例である。

【0022】

【表4】

実験No.	昇温速度 (℃/min)	最高温度 (℃)	収率 (wt%)	充填密度 (g/cm ³)
実施例1 ピッチ				
41	10	300	117.9	0.79
42	3	400	102.8	0.44
43	10	400	105.1	0.33
44	100	400	103.6	0.62
45	400	400	103.9	0.75
46	400	500	99.6	0.45
実施例2 ピッチ				
47	3	300	127.6	0.69
48	10	300	125.3	0.72
49	3	400	109.6	0.57
50	10	400	112.2	0.45
51	100	400	118.8	0.52
52	400	400	121.7	0.67
53	100	500	101.1	0.47
54	400	500	108.6	0.55

【0023】表4の結果から、充填密度の低い球状体を得るには低速の昇温速度で400℃以上で熱処理するか、急速昇温では温度を高くする必要のあることが分かる。さらに、400℃で得た実験No.50の球状体を元素分析したところ、炭素含有量94.3%、水素含有量2.3%、窒素含有量0.3%であり、この球状体は炭化水素であった。

【0024】さらに、表3の脱気処理後、1000℃で熱処理した球状物(実験No.37,39)をタンマン炉でアル

ゴンガス気流中、1500、2000および2800℃で60分間保持して処理した。得られた球状体の形状をSEMで、反射偏光顕微鏡で組織を観察したところ1000℃処理のものと同様であった。表5に収率および充填密度を示す。なお、収率は原料ピッチに対する割合である。

【0025】

【表5】

	熱処理温度 (°C)	収率 (wt%)	充填密度 (g/cm ³)
実施例 1 ピッチ	1500	83.0	0.56
	2000	82.4	0.53
	2800	81.7	0.56
実施例 2 ピッチ	1500	91.5	0.52
	2000	91.0	0.49
	2800	88.2	0.51

【0026】比較例 1

軟化点 77°C のコールタールピッチ 300 g を 500 ml の円筒形フラスコに入れ、窒素ガス気流中、攪拌しながら 430°C で 3.5 時間熱処理し、軟化点 368°C のピッチを得た。このピッチを 0.25-0.71 mm に粉砕し、80°C のヨー素蒸気中で 1 時間処理した。このものの収率は 160.6 (wt%) であった。これを昇温速度 10°C/min で 1000°C まで熱処理したところ形状が変化しない炭素粉末となった。そこで、80°C でのヨー素処理時間を 10 および 30 分とし、収率はそれぞれ 121.3 および 142.6 wt% のヨー素処理物を得た。これを上記と同様にして 1000°C まで熱処理したが、同様に不融であった。

【0027】実施例 4

ナフサの熱分解によるエチレン製造時に副生する重質油

分であるナフサタールピッチおよび流動接触分解法 (FCC 法) で副生する FCC デカントオイルを出発原料とした。これらの原料を 500 ml 円筒形フラスコに 300 g 入れ、ナフサタールピッチでは 430°C, 60 分間、FCC デカントオイルでは 460°C, 120 分間熱処理した。得られたピッチの軟化点はナフサタールピッチは 218°C, FCC デカントオイルでは 203°C であった。これらのピッチを 0.25-0.71 mm に粉砕し、実施例 1 と同様にしてヨー素蒸気中で処理した後、昇温速度 10°C/min で 1000°C まで熱処理した。得られた結果をまとめて表 6 に示す。なお、表 6 の実験 No. 55, 58 および 62 は比較例である。

【0028】

【表 6】

実験No.	粒度 (mm)	ヨ一素処理			熱処理		
		温度 (℃)	時間 (hr)	収率 (wt%)	収率 (wt%)	形状	充填密度 (g/cm ³)
	ナフサタールピッチ						
55	B	100	1	154.7	93.8	熔融	--
56	B	100	3	202.6	91.9	球状	0.47
57	B	100	5	246.4	92.8	球状	0.41
58	B	100	8	294.3	92.9	不融	1.08
	FCCピッチ						
59	B	120	1	183.1	91.6	球状	0.43
60	B	120	3	231.2	93.2	球状	0.38
61	B	120	5	286.4	94.1	球状	0.51
62	B	120	8	344.5	95.3	不融	0.93

【0029】比較例2

石油の減圧蒸留残渣油であるアスファルト300gを500ml円筒形フラスコに入れ、420℃、15分間熱処理し、軟化点137℃のピッチを得た。このピッチを0.71-0.25mmに粉碎し、実施例1と同様にヨ一素処理した。80℃でヨ一素処理した場合、1および3時間処理では粒子の形状であったが、5時間処理では粒子が互いに融着し、8時間処理では粒子の形状をとどめない程度まで熔融した。100℃では1時間処理ですでに熔融した状態となった。粒子の形状を保持していた80℃、3時間処理のものを1000℃で熱処理したところ熔融し、塊状発泡体となった。

*

*【0030】実施例5

比較例1で用いた同様のアスファルト300gを500ml円筒形フラスコに入れ、420℃、45分間熱処理した。得られたピッチの軟化点は209℃であった。このピッチを0.71-0.25mmに粉碎し、実施例1と同様にヨ一素処理した。ついで、1000℃まで焼成し、生成物の状況を調べた。得られた結果を表7に示す。なお、表7の実験No.63および66は比較例である。

【0031】

【表7】

実験 NO.	粒度 (mm)	ヨ一素処理			熱処理		
		温度 (℃)	時間 (hr)	収率 (wt%)	収率 (wt%)	形状	充填密度 (g/cm ³)
63	B	120	1	143.3	86.5	熔融	—
64	B	120	3	250.0	91.2	球状	0.52
65	B	120	5	311.6	92.3	球状	0.48
66	B	120	8	425.7	96.1	不溶	1.03

理によって中空化させる簡単な操作によって中空炭素質球状体を製造することが出来る。その理由は次のようであると推定される。すなわち、ヨー素はピッチ繊維の不融化处理に見られるように、ピッチを熱可塑性から熱硬化性に変換させる効果がある。この効果をピッチ粒子に適用した場合、粒子表面から硬化が始まると推定される。粒子表面付近のみを硬化させたピッチ粒子を加熱すると内部は溶融、分解し、これによって発生したガスによって発泡すると思われる。

【0033】本発明の方法の特徴を列記すると次のようである。

(1)軟化点が約150-300℃のピッチであればその種類は問わない。

(2)80-130℃の比較的低温でヨー素処理を行うという簡単な操作で目的を達成することが出来ると共に、大部分のヨー素は回収することが出来る。

(3)発泡操作であるヨー素処理物の熱処理も約400℃と比較的低い温度である。このことは得られる中空球は

未だ炭化水素であるので、種々の化学反応性を有することを意味する。したがって、表面改質が可能である。

【0034】本発明によって得られる中空炭素質球状体は従来の炭素中空球と同様に軽量充填材や賦活による中空活性炭として使用することが出来る。また、400-500℃で中空化したものは炭化水素であるので、イオン交換基等の導入により軽量交換体の製造も可能であると共に、交換基としてスルホン基を導入した場合はこれを800-1000℃で熱処理することによってスルホン基は分解してスルホ基となり、これは水との濡れ性に優れているので、炭素の疎水性表面を改質することもできる。

【図面の簡単な説明】

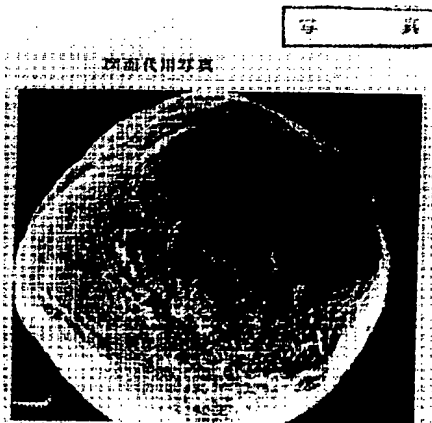
【図1】実施例2，実験No.27で得られた球状体の走査型電子顕微鏡写真（100倍）である。

【図2】実施例2，実験No.27で得られた球状体の断面の反射顕微鏡写真（250倍）である。

【表3】

実験No.	ピッチ	ヨー素回収処理		熱処理		
		方法	収率 (wt%)	収率 (wt%)	形状	充填密度 (g/cm ³)
37	実施例1	脱気	193.1	91.6	球状	0.55
38		エタノール	178.2	92.1	球状	0.56
39	実施例2	脱気	137.7	95.3	球状	0.48
40		エタノール	129.1	94.9	球状	0.48

【図1】



【図2】

